

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-292480

(43) 公開日 平成4年(1992)10月16日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/00	3 0 4 Z	7202-4G		
B 0 1 D 53/36		C 9042-4D		
B 0 1 J 23/02		A 8017-4G		
23/10		A 8017-4G		
23/22		A 8017-4G		

審査請求 有 請求項の数36(全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-166111	(71) 出願人	390023135 ローヌ-プーラン・シミ RHONE-POULENC CHIMI E フランス国92408クルブボワ、ケ・ボー ル・ドゥーメ、25
(22) 出願日	平成3年(1991)6月12日	(72) 発明者	アラン・プーリユトーベルト フランス国サン・マンド、リュ・ブリエー ル・ド・ボワモン、12
(31) 優先権主張番号	90-07321	(72) 発明者	ティエリ・シヨバン フランス国サン・ドニ、リュ・オーギユ スト・プーラン、44
(32) 優先日	1990年6月13日	(74) 代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名)
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 第二の成分を分散された形で含む多孔質基材からなる物質及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 第二の成分の粒子を分散された形で含み、そして高温での熱処理に対してこれらの粒子の平均サイズの増加が小さい、多孔質基材から成る物質を提供することにある。

【構成】 少なくとも一種類の第二の金属元素の酸化物の粒子を分散状で含む金属元素の酸化物（例えば、アルミナ）から成る多孔質基材において、該第二の金属元素（例えばセリウム）の粒子が、350℃で4時間に渡る熱処理後のこれらの粒子の平均サイズと、1100℃で4時間に渡る熱処理後のこれらの粒子の平均サイズとの間に、大きくとも1000%に等しい平均サイズの増加を示すものである、少なくとも一種類の金属元素の酸化物から成る多孔質基材から成る物質。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一種類の第二の金属元素の酸化の粒子を分散状を含む金属元素の酸化物から成る多孔質基材において、該第二の金属元素の粒子が、350℃で4時間に渡る熱処理後のこれらの粒子の平均サイズと、1100℃で4時間に渡る熱処理後のこれらの粒子の平均サイズとの間に、大きくとも1000%に等しい平均サイズの増加を示すものである、少なくとも一種類の金属元素の酸化物から成る多孔質基材から成る物質。

【請求項2】 該増加が300%~800%である請求項1の物質。

【請求項3】 該第二の金属元素が、基材の金属元素と共に化合物を生成しない請求項1~2のいずれかに記載の物質。

【請求項4】 該第二の金属元素が、部分的に該基材の金属元素と結合する請求項1~2のいずれかに記載の物質。

【請求項5】 該物質中の該第二の元素の酸化物の重量濃度が、5%~70%であり、該基材を形成する無機酸化物の濃度が、95%~30%である請求項1~4のいずれかに記載の物質。

【請求項6】 該第二の金属元素の酸化物の濃度が、7%~55%である請求項5に記載の物質。

【請求項7】 該基材を形成する無機酸化物が、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウム、酸化チタン又はこれらの混合物からなる群から選択される請求項1~6のいずれかに記載の物質。

【請求項8】 該第二の金属元素の酸化物が、ランタノイド、イットリウムモリブデン、バナジウム及びアルカリ土類金属から成る群から選択される元素の酸化物である請求項1~7のいずれかに記載の物質。

【請求項9】 該第二の金属元素が、ランタノイド又はランタノイドの混合物、好ましくはセリウム、ランタン、プラセオジウム又はネオジウムである請求項8に記載の物質。

【請求項10】 該第二の金属元素がアルカリ土類金属、好ましくはバリウムである請求項8に記載の物質。

【請求項11】 該第二の金属元素がセリウムであり、酸化セリウム粒子の平均サイズが、1100℃で4時間に渡る熱処理後に15~35nmの範囲であり、350℃で4時間に渡る熱処理後に2.5~6nmの範囲である請求項1~10のいずれかに記載の物質。

【請求項12】 酸化セリウムの重量濃度が、5%~70%であり、好ましくは7%~50%である請求項11に記載の物質。

【請求項13】 該基材を形成する金属元素及び酸化物の先駆物質の形を取る該第二の金属元素を共沈させること、沈殿した物質を回収すること並びに適当な乾燥の後、焼成することからなる請求項1に記載の物質の製造方法。

2

【請求項14】 該沈殿が、水酸化物、水和物又は酸化物の形で実施され、沈殿の各々の成分のpH値の差が0.5pH単位より小さい、請求項13に記載の方法。

【請求項15】 焼成の前に該沈殿の水熱処理段階を含む請求項13~14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】 該水熱処理が、放出された蒸気を連続除去しながら該沈殿を乾燥することによって実施される請求項15に記載の方法。

【請求項17】 該乾燥が、放出された蒸気を除去するために減圧下で実施される請求項16に記載の方法。

【請求項18】 大気圧下で放出された蒸気を沈殿の表面でガスと共に運び去りながら、該乾燥が実施される請求項16に記載の方法。

【請求項19】 該乾燥温度が、50℃~150℃の範囲である請求項16~18のいずれかに記載の方法。

【請求項20】 該乾燥が、1000Pa~10000Paの範囲の圧力下で実施される請求項17に記載の方法。

【請求項21】 該水熱処理が、30℃~100℃の範囲の温度で、2時間より短い時間に渡り、水蒸気圧下で実施される請求項15に記載の方法。

【請求項22】 該水熱処理が、水中に沈殿を懸濁すること並びに30℃~100℃の範囲の温度で1時間30分より短い時間に渡り懸濁液を維持することによって実施される請求項15に記載の方法。

【請求項23】 該沈殿が、80℃~160℃の範囲の温度で乾燥される請求項21~22のいずれかに記載の方法。

【請求項24】 請求項16~20のいずれかに記載された方法に従って該沈殿が乾燥される請求項21~22のいずれかに記載の方法。

【請求項25】 該沈殿が、300℃~1200℃の範囲の温度で焼成される請求項13~24のいずれかに記載の方法。

【請求項26】 -該基材を形成する金属元素の可溶性化合物及び該第二の元素の可溶性化合物の溶液を調製し、

-この溶液を、炭酸イオン、蓚酸イオン及び/又はカルボキシルイオン及び水酸化物イオンを含む沈殿剤に混合し、

-得られた沈殿を分離し、

-次に分離された沈殿に水熱処理を行い、

-もし適当ならば化合物を乾燥し、そして

-それを焼成する、

ことからなる請求項13~25のいずれかに記載の組成物の製造方法。

【請求項27】 該沈殿剤が、アンモニア溶液及び炭酸アンモニウムの混合物である請求項26に記載の方法。

【請求項28】 該基材を形成する元素の可溶性化合物が、硝酸塩、硫酸塩及び塩化物から成る群から選択される請求項26~27のいずれかに記載の方法。

3

【請求項29】 該第二の元素の可溶性化合物が、硝酸塩及び塩化物から成る群から選択される請求項26～27のいずれかに記載の方法。

【請求項30】 該沈殿剤が、化学量論量で、好ましくは化学量論量より5～10%過剰に添加される請求項26～27のいずれかに記載の方法。

【請求項31】 該沈殿剤が、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$ 比が0.25～4の範囲において炭酸及び水酸化物イオンを含む請求項30に記載の方法。

【請求項32】 該沈殿剤を可溶性化合物の溶液に添加すること又はその逆によって、不連続法で該沈殿が実施される請求項26～31のいずれかに記載の方法。

【請求項33】 該沈殿が、連続法で実施される請求項26～31のいずれかに記載の方法。

【請求項34】 該沈殿が、20℃～100℃の範囲の温度で実施される請求項26～33のいずれかに記載の方法。

【請求項35】 該沈殿の分離が、ろ過又は遠心分離によって実施される請求項26～34のいずれかに記載の方法。

【請求項36】 該分離された沈殿が、洗浄される請求項35に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、第二の成分を分散された形で含む多孔質基材から成る物質に関連する。

【0002】 特に、平均サイズが熱的に安定した粒子の形で分散された第二の金属元素の酸化物を含む、無機酸化物（例えばアルミナ）の多孔質基材から成る物質に関連する。

【0003】

【従来の技術】 特に、合成プロセスの不均質触媒においてか又はガス処理プロセス（例えば、内燃機関からの排気ガス処理のためのプロセス）において、多くの物質がすでに提案されている。これらの物質は通常、触媒成分又は添加成分（例えば、促進剤、安定剤又はその他同種類の物など）が分散されている多孔質基材から成る。

【0004】 触媒活性を可能な限り高くするためには、物質は高い比表面積だけでなく、触媒又は添加剤成分の非常に良好な分散性も有さなければならない。言い換えれば、触媒又は添加剤成分の表面積は、可能な限り高くなければならない。

【0005】 この表面積は、多孔質基材中に分散された該触媒又は添加剤成分の平均粒子サイズの一次関数である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 既知の物質が、触媒又は添加剤成分の良好な分散性を有する。しかしながらこれらの物質が、これらの成分（特に、その表面積）の安定性を得るために高温で熱処理される場合、触媒又は添

4

加剤成分の分散された粒子の大きさが、大きく増加することが観察される。これらの粒子がお互いに焼結するため、この増加は直接的に物質の触媒活性を減少させる。

【0007】 本発明の目的は、特に、第二の成分の粒子を分散された形で含み、そして高温での熱処理に対してこれらの粒子の平均サイズの増加が小さい、多孔質基材から成る物質を提供することによってこれらの欠点を改善することにある。

【0008】

10 【発明を解決するための手段】 この目的に対して、本発明は、少なくとも一種類の第二の金属元素の酸化物の粒子を分散状で含み、少なくとも一種類の金属元素の酸化物（例えばアルミナなど）から成る多孔質基材から成る物質を提供する。この物質は、第二の金属元素の酸化物の粒子が、350℃で4時間に渡る熱処理後の平均粒子サイズと1100℃で4時間に渡る熱処理後の平均粒子サイズとの間に大きくとも1000%に等しい平均サイズの増加を示すことが特徴である。

20 【0009】 好ましくは、この平均サイズの増加は、300%～800%である。

【0010】 本発明の範囲を限定することなく、粒子サイズのこの小さな増加が、特に基材中の粒子の低い移動度及び多孔質基材の結晶構造中にこれらの粒子を閉じ込める理由による、第二の元素の酸化物のより小さな焼結度によって説明され得る。

【0011】 本発明の具体例によると、第二の金属元素は、基材を生成する物質と共に化学化合物又は固溶体を生成しない。従って、分散された粒子は、単独で第二の元素の酸化物から成る。

30 【0012】 しかしながら第二の元素は、部分的に物質と化学結合し、錯塩か又は固溶体のいずれかを生成するが、そのために本発明の範囲から離れることはない。

【0013】 本発明の他の特徴によると、物質中の第二の元素の酸化物の重量濃度は、5%～70%であり、基材を形成する無機酸化物の重量濃度は、95%～30%である。

【0014】 好ましくは、第二の成分の濃度は、7%～55%である。

40 【0015】 多孔質基材を形成するための化合物として、本発明に適切な無機酸化物として、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、これらの混合物、又は同種類の物が例として挙げられる。

【0016】 これらの酸化物として、本発明の好ましい酸化物はアルミナ及びシリカである。

【0017】 本発明に適切な第二の金属元素の酸化物として、イットリウムを含むランタノイド（特に、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム）、アルカリ土類金属（例えばバリウム）、モリブデン、バナジウム、又は同種類の物が例として挙げられる。

50 【0018】 第二の元素の酸化物が酸化セリウムであり

5

及び基材がアルミナである場合は、酸化セリウム粒子の平均サイズは、350℃で5nmであり、1100℃で20nmである。

【0019】この場合、好ましくは酸化セリウムの重量濃度は、5%~70%であり、更に好ましくは、7%~50%である。

【0020】本発明の物質は、特に触媒（例えば内燃機関からの排気ガス処理のための触媒）の製造に適切である。事実、多孔質基材中に分散された粒子の非常に大きい熱安定性は、触媒が高温にさらされる場合（この用途において通例である）でさえ、実質上触媒効果を保持することを可能にする。

【0021】更に、例えば酸化セリウムの良好な分散性は、金属元素（例えば貴金属）の分散性を向上する。

【0022】これらの分散性の向上は、特に酸化セリウムの場合に、酸素貯蔵能力を計測することにより示される。

【0023】本発明の主題はまた、本発明に従う物質の製造方法である。

【0024】この方法は、基材を形成する金属元素及び酸化物の先駆物質の形を取っている第二の金属元素を共沈させること、沈殿された物質を回収すること並びに適当な乾燥の後に焼成することにある。

【0025】本発明の他の特徴は、物質の沈殿が、水酸化物、水和物、酸化物又は炭酸塩（条件下で物質（基材成分及び第二の成分）を形成する沈殿の各々の成分及び共沈溶媒のpH値の差が、好ましくは0.5pH単位より小さい）の形を取って実施される。

【0026】好ましくは、方法は基材の結晶発達段階を含み得る。例えばこの段階は共沈物の水熱処理である。

【0027】用語「水熱処理」は、結晶相を発達させるために、決められた温度及び圧力の条件に組成物を維持することを意味すると理解される。

【0028】従って本発明の具体例によると、この水熱処理は放出された蒸気を連続除去しながら沈殿を乾燥することによって実施される。

【0029】この放出された蒸気の連続除去は、減圧下か、又はガス流（例えばオープン中に置かれた沈殿の表面か又は沈殿を通る空気又は不活性ガス（窒素）の流れ）によって蒸気を運び去りながら大気圧下で乾燥することにより得られる。

【0030】沈殿を乾燥する温度は、好ましくは50℃~150℃の範囲である。圧力が高くなるにつれて、この温度は、より高くなる。

【0031】必要な圧力は、10000Paより低く、好ましくは1000~10000Paの範囲である。

【0032】乾燥時間は、約1~100時間である。

【0033】第二の具体例によると、水熱処理は30℃~100℃の範囲の温度で、大気圧より高い圧力で水蒸気の存在下か、或は水中に懸濁又はスラリーされた化合

6

物と一緒にいずれかにより実施される。この処理の持続時間は、好ましくは2時間より短く、更に好ましくは約数分~1時間30分である。次に、この化合物は、前記の方法の一つによってか又は急速乾燥技術（例えば噴霧乾燥）によるかのいずれかにより乾燥される。

【0034】次に処理された化合物が、300℃~1200℃の範囲に変え得る温度で焼成される。

【0035】本発明の好ましい具体例によると、本発明に適切な物質の製造方法は、一種類以上の第二の元素の化合物（例えばこれらの化合物の塩）と共に、一種類以上の基材を形成する元素の可溶性の化合物（例えば塩）の溶液を調製することから成る。

【0036】基材を形成する元素の可溶性化合物として、塩化物、硝酸塩及び硫酸塩が挙げられる。

【0037】第二の元素の可溶性化合物として、硝酸塩、酢酸塩及び塩化物が例として挙げられる。

【0038】沈殿段階として言及される第一段階において、沈殿剤が可溶性化合物の溶液と混合される。この沈殿剤は、炭酸イオン、酢酸イオン及び/又はカルボキシ

ルイオン及び水酸化物イオンを含む。

【0039】好ましい具体例によると、沈殿剤は、3.5~9の範囲、好ましくは4~8の範囲のpHを有する。

【0040】この沈殿溶液は、アルカリ化剤（例えば塩基）を例えば炭酸塩又は炭酸水素塩の溶液に添加することにより得られる。

【0041】適切な塩基として、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物及びアンモニアが挙げられる。アンモニウム陰イオンは容易に除去され得るのでアンモニアが好ましい。

【0042】本発明の他の特徴によると、沈殿溶液は、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$ 比が0.25~4の範囲において、 CO_3^{2-} 及び OH^- イオンを含む。

【0043】本発明の他の特徴は、特に第二の元素がセリウムの場合、セリウムが酸化状態3+のセリウムの形を取って都合よく存在する。

【0044】溶液中の基材を形成する元素及び第二の元素の濃度は、重要ではなく、広い範囲内を変化し得る。しかしながら好ましくは、基材を形成する元素及び第二の元素の全濃度は、0.1mol/l~4mol/lの範囲である。

【0045】沈殿溶液中の沈殿剤の濃度は、重要ではなく、特に、使用される化合物の溶解度係数によって制限される。

【0046】沈殿溶液と可溶性化合物を含む溶液との混合は、任意の方法で行われ得る。

【0047】好ましくはこの混合は、可溶性化合物の溶液を攪拌しながら、沈殿溶液を可溶性化合物の溶液に添加することによって得られる。

【0048】この混合は、広い範囲内に変化させ得る温

度で、連続的に又は不連続的に行われ、好ましくはこの共沈は、室温(15℃~25℃)~100℃の範囲、より好ましくは20℃~60℃の範囲の温度で実施される。

【0049】更に、混合される溶液の量又は溶液の流速及びこれらの溶液中の種の濃度は、沈殿される種に対する沈殿剤の量が、化学量論量に少なくとも等しく、好ましくは化学量論量より5~10%大きくなるように決定される。

【0050】本発明の好ましい具体例によると、共沈は、可溶性化合物を含む溶液を、アンモニア溶液の添加によってpHが調整されている炭酸アンモニウム溶液に混合することによって得られる。

【0051】基材を形成する成分がアルミナである場合に、本発明の方法で得られる共沈物は、主に非晶形のアルミナから成る。

【0052】次に、得られた沈殿がろ過される。一回以上の洗浄も行われる。しかしながら2回目以降は必須ではない。

【0053】このアルミナは、乾燥及び焼成の前に、特に沈殿の「水熱処理」(前記に記載された沈殿の熟成段階としても言及される)の間に、プソイドーペーミットの形で結晶化される。

【0054】次に化合物の構造は、第二の元素の酸化物の粒子サイズと同様に、例えばX線分析及び透過型電子顕微鏡分析によって決定される。

【0055】

【実施例】例1

【0056】この試験は、0.939mol/lの硝酸アルミニウム及び0.068mol/lの硝酸セリウムを含む溶液並びに2.773mol/lのNH₄HCO₃及び0.881mol/lのアンモニア溶液を含む溶液の混合物を用いて実施される。

【0057】二つの溶液の流速は、約1.05のNH₄/NO₃比が得られる様に調整される。

【0058】25℃の温度で、攪拌しながら沈殿が実施される。混合物は、5.6~6.3の範囲に変化するpHを有する。

【0059】次に沈殿が水で洗浄される。洗浄は、ろ塊(cake)中に存在するNO₃⁻及びNH₄⁺イオンを除去する。従って洗浄は、好ましくは、沈殿中の硝酸塩及びアンモニウムの重量濃度が0.2%より低い濃度にある程度の間、続けられる。

【0060】次に、集められた沈殿は、100℃で15分間に渡り、水中に沈殿(沈殿の6%)をスラリーすることにより熟成される。

【0061】それから150℃で化合物が噴霧乾燥され、そして次に様々な温度で焼成される。

【0062】350℃で2時間に渡る焼成後に得られた化合物は、10nm~100nm(平均径は30nmに

等しい)の径を有する細孔に相当する細孔容積が、1.6cm³/gである。この細孔容積は、100nmより小さい径の細孔の細孔容積の85%を示す。CeO₂粒子は、5nmの平均径を有する(X線により測定された)。

【0063】1100℃で4時間に渡る焼成後に、比表面積は70cm²/gであり、約40nmの径(20nm~100nmの範囲の径)の細孔に相当する細孔容積は、0.9cm³/gである。

【0064】この細孔容積は、100nmより小さい径の細孔に相当する細孔容積の95%に相当する。

【0065】得られた物質は、プソイドーペーミットの形のアルミナによって形成される枚葉(sheets)中に分散されるCeO₂粒子の形を取って、Al₂O₃基材中にCeO₂を20%含む。この構造は、図1に説明される。

【0066】これらの酸化セリウム粒子は1100℃で4時間に渡る焼成後に、300%のサイズの増加に相当する19nmの平均径を有する。

【0067】例2

【0068】0.300mol/lの硝酸セリウム及び0.594mol/lの硝酸アルミニウムを含む溶液を使用することを除いて、例が繰り返される。

【0069】例1に記載された条件下で沈殿が実施される。

【0070】得られた化合物(CeO₂を50重量%含む)は、350℃で4時間に渡る焼成後に160m²/gに等しい比表面積を有する。酸化セリウム粒子のサイズは5nmである。

【0071】1100℃で4時間に渡る焼成後に、比表面積は30m²/gに等しく、そして酸化セリウム粒子のサイズは25nmである。故に、CeO₂粒子のサイズの増加は、400%である。

【0072】例3(比較例)

【0073】アルミナゲル(VERSAL 250の商品名で市販されている)が、酸化セリウム水和物に混合される。得られた化合物が乾燥され、焼成される;CeO₂を20重量%含む。

【0074】350℃で4時間に渡る焼成後に酸化セリウム粒子のサイズは4nmであるが、1100℃での焼成後に、このサイズは50nmより非常に大きくなり、1000%より著しく大きなサイズの増加を示す。

【0075】更にこの化合物の比表面積は、1100℃で50m²/gである。

【0076】粒子はまた、物質の酸素貯蔵能力を計測することにより説明される。

【0077】この酸素貯蔵能力は以下のテストに従って決定される:

【0078】物質の塊(0.3g)を、ガス{2×10⁵Pa(2bar)で、流速が10l/hのヘリウム}

の流れにさらす。

【0079】5%の濃度の一酸化炭素(CO)か又は2.5%の濃度の酸素のいずれかが、このキャリアガス中にパルスの形を取って注入される。

【0080】テストが、以下の順序に従って実施される：

- ヘリウム下で400℃に温度を上昇させ、
- 酸素の連続パルスを送入し、
- COの連続パルスを送入し、
- O₂の新しい連続パルスを送入し、
- CO及びO₂の交互パルスを送入する。

【0081】貯蔵能力を決定及び評価するために以下が計測される：

- COの連続パルスの初めのパルスの間に転換されるC*

*Oの%、

-COの連続パルスの後に、CeO₂ 1g当たりのCOの累積消費量、

-CO及びO₂の交互パルスの連続の各々のパルスに対するCeO₂ 1g当たりのCOの平均消費量。

【0082】二つの物質がテストされた：

850℃で焼成された本発明の物質A(例1)アルミナゲル(VERSAL 250の商品名で市販されている)を酸化セリウム水和物に混合することにより得られる物質B。得られた化合物は、乾燥され、そして850℃で焼成される(例3)。

【0083】結果が以下の表に挙げられる。

【0084】

【表1】

物質	初めの連続パルスの間		累積消費量		交互	
	初めのパルスにおいて転換されたCOの%	mlCO/ gCeO ₂	mlCO/ gCeO ₂	CeO ₂	mlCO/ gCeO ₂	CeO ₂
A	23.4%	5.85	10.85	x:1.91	5.94	1.95
B	9.7%	2.43	4.63	x:1.96	2.68	1.98

【0085】これらの結果は、酸化セリウムによって貯蔵された酸素量が(すなわち一酸化炭素を二酸化炭素に転換するために利用できる)、本発明の物質Aと一緒に、より大きくなることを明らかに示す。これは、物質A中に分散されたCeO₂粒子のサイズが、物質B中に分散されたCeO₂粒子のサイズより小さいことによ

って説明され得る。

【0086】例4及び例5(比較例)

【0087】硝酸セリウム溶液の代わりに硝酸チタン(II)を含む溶液を使用することを除いて例1が繰り返される。

【0088】例1に記載された条件下で沈殿が実施される。

【0089】更に、硝酸チタン溶液でアルミナゲル(VERSAL 250の商品名で市販されている)を含浸し、そして含浸された物質を焼成することによって比較例が作られる。

【0090】両方の化合物がX線分析によって分析される。

【0091】これらは、酸化チタンの粒子を含む。この酸化チタンは、850℃で焼成された後に、アナターゼ及び/又はルチル形で結晶化される。1200℃で4時間に渡る焼成後に、酸化チタンはルチル形だけである。

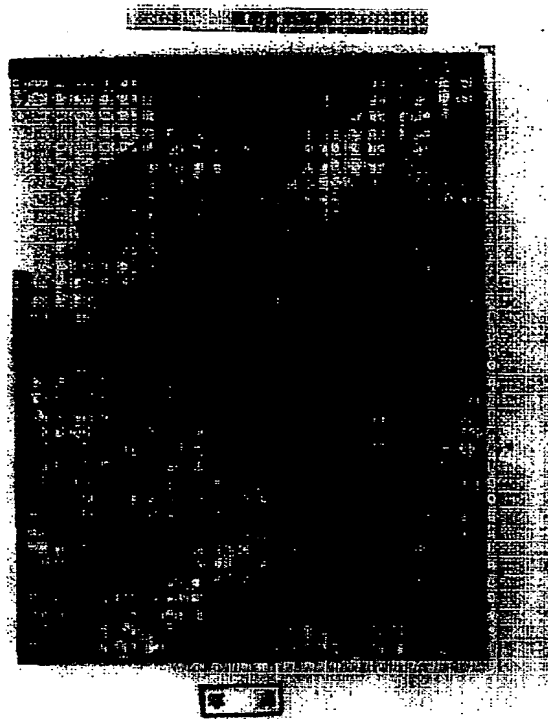
【0092】850℃で6時間に渡る焼成後に、酸化チタン粒子のサイズは、本発明の化合物中では16nmであり、比較例中では18nmである。

【0093】1200℃で4時間に渡る焼成後に、酸化チタン粒子のサイズは、本発明では100nmであるが、比較例のデータは140nmである。

【図面の簡単な説明】

【図1】ブソイドーペーマイトの形のアルミナによって形成される枚葉(sheets)中に、CeO₂粒子が分散されることを示す写真である。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成4年2月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一種類の第二の金属元素の酸化物の粒子を分散状で含む金属元素の酸化物から成る多孔質基材において、該第二の金属元素の粒子が、350℃で4時間に渡る熱処理後のこれらの粒子の平均サイズと、1100℃で4時間に渡る熱処理後のこれらの粒子の平均サイズとの間に、大きくとも1000%に等しい平均サイズの増加を示すものである、少なくとも一種類の金属元素の酸化物から成る多孔質基材から成る物質。

【請求項2】 該増加が300%～800%である請求項1の物質。

【請求項3】 該物質中の該第二の元素の酸化物の重量濃度が、5%～70%であり、該基材を形成する無機酸化物の濃度が、95%～30%である請求項1～2のいずれかに記載の物質。

【請求項4】 該基材を形成する無機酸化物が、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウム、酸化チタン又はこれらの混合物からなる群から選択される請求項1～3のいずれかに記載の物質。

【請求項5】 該第二の金属元素の酸化物が、ランタノイド、イットリウムモリブデン、バナジウム及びアルカリ土類金属から成る群から選択される元素の酸化物である請求項1～4のいずれかに記載の物質。

【請求項6】 該第二の金属元素がセリウムであり、酸化セリウム粒子の平均サイズが、1100℃で4時間に渡る熱処理後に15～35nmの範囲であり、350℃で4時間に渡る熱処理後に2.5～6nmの範囲である請求項1～5のいずれかに記載の物質。

【請求項7】 該基材を形成する金属元素及び酸化物の先駆物質の形を取る該第二の金属元素を共沈させること、沈殿した物質を回収すること並びに適当な乾燥の後に焼成することからなる請求項1に記載の物質の製造方法。

【請求項8】 該沈殿が、水酸化物、水和物又は酸化物の形で実施され、沈殿の各々の成分のpH値の差が0.5pH単位より小さい、請求項7に記載の方法。

【請求項9】 焼成の前に該沈殿の水熱処理段階を含む請求項7～8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】 該水熱処理が、放出された蒸気を連続除去しながら該沈殿を乾燥することによって実施される請求項9に記載の方法。

【請求項11】 該乾燥温度が、50℃～150℃の範囲である請求項10に記載の方法。

【請求項12】 該水熱処理が、30℃～100℃の範囲の温度で、2時間より短い時間に渡り、水蒸気圧下で実施される請求項9に記載の方法。

【請求項13】 該水熱処理が、水中に沈殿を懸濁すること並びに30℃～100℃の範囲の温度で1時間30分より短い時間に渡り懸濁液を維持することによって実施される請求項9に記載の方法。

【請求項14】 該沈殿が、80℃～160℃の範囲の温度で乾燥される請求項12～13のいずれかに記載の方法。

【請求項15】 該沈殿が、300℃～1200℃の範囲の温度で焼成される請求項7～14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】 一該基材を形成する金属元素の可溶性化合物及び該第二の元素の可溶性化合物の溶液を調製し、一この溶液を、炭酸イオン、酢酸イオン及び／又はカルボキシルイオン及び水酸化物イオンを含む沈殿剤に混合し、一得られた沈殿を分離し、一次に分離された沈殿に水熱処理を行い、一もし適当ならば化合物を乾燥し、そして一それを焼成する、ことからなる請求項7～15のいずれかに記載の組成物の製造方法。

【請求項17】 該沈殿剤が、アンモニア溶液及び炭酸アンモニウムの混合物である請求項16に記載の方法。

【請求項18】 該沈殿剤が、化学量論量で、好ましくは化学量論量より5～10%過剰に添加される請求項16～17のいずれかに記載の方法。

【請求項19】 該沈殿剤が、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$ 比が0.25～4の範囲において炭酸及び水酸化物イオンを含む請求項18に記載の方法。

【請求項20】 該沈殿が、20℃～100℃の範囲の温度で実施される請求項16～19のいずれかに記載の方法。

【請求項21】 該分離された沈殿が、洗浄される請求項16～20のいずれかに記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、第二の成分を分散された形で含む多孔質基材から成る物質に関連する。

【0002】本発明は特に、平均サイズが熱的に安定した粒子の形で分散された第二の金属元素の酸化物を含む、無機酸化物（例えばアルミナ）の多孔質基材から成る物質に関連する。

【0003】

【従来の技術】特に、合成プロセスの不均質触媒においてか又はガス処理プロセス（例えば、内燃機関からの排気ガス処理のためのプロセス）において、多くの物質がすでに提案されている。これらの物質は通常、触媒成分又は添加成分（例えば、促進剤、安定剤又はその他同種類の物など）が分散されている多孔質基材から成る。

【0004】触媒活性を可能な限り高くするためには、物質は高い比表面積だけでなく、触媒又は添加剤成分の非常に良好な分散性も有さなければならない。言い換えれば、触媒又は添加剤成分の表面積は、可能な限り高くなければならない。

【0005】この表面積は、多孔質基材中に分散された該触媒又は添加剤成分の平均粒子サイズの一次関数である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】既知の物質が、触媒又は添加剤成分の良好な分散性を有する。しかしながらこれらの物質が、これらの成分（特に、その表面積）の安定性を得るために高温で熱処理される時に、触媒又は添加剤成分の分散された粒子サイズが、大きく増加することが観察される。これらの粒子がお互いに焼結するため、この増加は直接的に物質の触媒活性を減少させる。

【0007】本発明の目的は、特に、第二の成分の粒子を分散された形で含み、そして高温での熱処理に対してこれらの粒子の平均サイズの増加が小さい、多孔質基材から成る物質を提供することによってこれらの欠点を改善することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】この目的に対して、本発明は、少なくとも一種の第二の金属元素の酸化物の粒子を分散状態で含み、少なくとも一種の金属元素の酸化物（例えばアルミナなど）から成る多孔質基材から成る物質を提供する。この物質は、第二の金属元素の酸化物の粒子が、350℃で4時間に渡る熱処理後の平均粒子サイズと1100℃で4時間に渡る熱処理後の平均粒子サイズとの間に大きくとも1000%に等しい平均サイズの増加を示すことが特徴である。

【0009】好ましくは、この平均サイズの増加は、300%～800%である。

【0010】本発明の範囲を限定することなく、粒子サイズのこの小さな増加は、特に基材中の粒子の低い移動度及び多孔質基材の結晶構造中にこれらの粒子を閉じ込める理由による、第二の元素の酸化物のより小さな焼結度によって説明され得る。

【0011】本発明の具体例によると、第二の金属元素

は、基材を生成する物質と共に化学化合物又は固溶体を生成しない。従って、分散された粒子は、単独で第二の元素の酸化物から成る。

【0012】しかしながら第二の元素は、部分的に物質と化学結合し、錯塩か又は固溶体のいずれかを生成しても良く、そのために本発明の範囲から離れることはない。

【0013】本発明の他の特徴によると、物質中の第二の元素の酸化物の重量濃度は、5%~70%であり、基材を形成する無機酸化物の重量濃度は、95%~30%である。

【0014】好ましくは、第二の成分の濃度は、7%~55%である。

【0015】多孔質基材を形成するための化合物として、本発明に適切な無機酸化物として、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、これらの混合物、又は同種類の物が例として挙げられる。

【0016】これらの酸化物として、本発明の好ましい酸化物はアルミナ及びシリカである。

【0017】本発明に適切な第二の金属元素の酸化物として、イットリウムを含むランタノイド（特に、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム）、アルカリ土類金属（例えばバリウム）、モリブデン、バナジウム、又は同種類の物が例として挙げられる。

【0018】第二の元素の酸化物が酸化セリウムであり及び基材がアルミナである場合は、酸化セリウム粒子の平均サイズは、350℃で5nmであり、1100℃で20nmである。

【0019】この場合、好ましくは酸化セリウムの重量濃度は、5%~70%であり、更に好ましくは、7%~50%である。

【0020】本発明の物質は、特に触媒（例えば内燃機関からの排気ガス処理のための触媒）の製造に適切である。事実、多孔質基材中に分散された粒子の非常に大きい熱安定性は、触媒が高温にさらされる場合（この用途において通例である）でさえ、実質上触媒効果を保持することを可能にする。

【0021】更に、例えば酸化セリウムの良好な分散性は、金属元素（例えば貴金属）の分散性を向上する。

【0022】これらの分散性の向上は、特に酸化セリウムの場合には、酸素貯蔵能力を計測することにより示される。

【0023】本発明の主題はまた、本発明に従う物質の製造方法である。

【0024】この方法は、基材を形成する金属元素及び酸化物の先駆物質の形を取っている第二の金属元素を共沈させること、沈殿された物質を回収すること並びに適当な乾燥の後に焼成することにある。

【0025】本発明の他の特徴は、物質の沈殿が、水酸化物、水和物、酸化物又は炭酸塩の形を取って実施さ

れ、物質を形成する成分の各々（基材成分及び第二の成分）の沈殿のためのpH値の差は、その条件及び共沈溶媒の下では、0.5pH単位より小さくするのが有利である。

【0026】好ましくは、本発明の方法は基材の結晶発達段階を含み得る。例えばこの段階は共沈物の水熱処理である。

【0027】用語「水熱処理」は、結晶相を発達させるために、決められた温度及び圧力の条件に組成物を維持することを意味すると理解される。

【0028】従って本発明の具体例によると、この水熱処理は放出された蒸気を連続除去しながら沈殿を乾燥することによって実施される。

【0029】この放出された蒸気の連続除去は、減圧下か、又はガス流（例えばオープン中に置かれた沈殿の表面か又は沈殿を通る空気又は不活性ガス（窒素）の流れ）によって蒸気を運び去りながら大気圧下で乾燥することにより得られる。

【0030】沈殿を乾燥する温度は、好ましくは50℃~150℃の範囲である。圧力が高くなるにつれて、この温度は、より高くなる。

【0031】必要な圧力は、10000Paより低く、好ましくは1000~10000Paの範囲である。

【0032】乾燥時間は、約1~100時間である。

【0033】第二の具体例によると、水熱処理は30℃~100℃の範囲の温度で、大気圧より高い圧力で水蒸気の存在下か、或は水中に懸濁又はスラリー化された化合物と一緒にいずれかにより実施される。この処理の持続時間は、好ましくは2時間より短く、更に好ましくは約数分~1時間30分である。次に、この化合物は、前記の方法の一つによってか又は急速乾燥技術（例えば噴霧乾燥）によるかのいずれかにより乾燥される。

【0034】次に処理された化合物が、300℃~1200℃の範囲に変え得る温度で焼成される。

【0035】本発明の好ましい具体例によると、本発明に適切な物質の製造方法は、一種類以上の第二の元素の化合物（例えばこれらの化合物の塩）と共に、一種類以上の基材を形成する元素の可溶性の化合物（例えば塩）の溶液を調製することから成る。

【0036】基材を形成する元素の可溶性化合物として、塩化物、硝酸塩及び硫酸塩が挙げられる。

【0037】第二の元素の可溶性化合物として、硝酸塩、酢酸塩及び塩化物が例として挙げられる。

【0038】沈殿段階として言及される第一段階において、沈殿剤が可溶性化合物の溶液と混合される。この沈殿剤は、炭酸イオン、酢酸イオン及び/又はカルボキシルイオン及び水酸化物イオンを含む。

【0039】好ましい具体例によると、沈殿剤は、3.5~9の範囲、好ましくは4~8の範囲のpHを有する。

【0040】この沈殿溶液は、アルカリ化剤（例えば塩基）を例えば炭酸塩又は炭酸水素塩の溶液に添加することにより得られる。

【0041】適切な塩基として、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物及びアンモニアが挙げられる。アンモニウム陰イオンは容易に除去され得るのでアンモニアが好ましい。

【0042】本発明の他の特徴によると、沈殿溶液は、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$ 比が0.25~4の範囲において、 CO_3^{2-} 及び OH^- イオンを含む。

【0043】本発明の他の特徴は、特に第二の元素がセリウムの場合、セリウムが酸化状態3+のセリウムの形を取って好ましくは存在する。

【0044】溶液中の基材を形成する元素及び第二の元素の濃度は、重要ではなく、広い範囲内を変化し得る。しかしながら好ましくは、基材を形成する元素及び第二の元素の全濃度は、0.1mol/l~4mol/lの範囲である。

【0045】沈殿溶液中の沈殿剤の濃度は、重要ではなく、特に、使用される化合物の溶解度係数によって制限される。

【0046】沈殿溶液と可溶性化合物を含む溶液との混合は、任意の方法でできる。

【0047】好ましくはこの混合は、可溶性化合物の溶液を攪拌しながら、沈殿溶液を可溶性化合物の溶液に添加することによって得られる。

【0048】この混合は、広い範囲内に変化させ得る温度で、連続的に又は不連続的に行われ、好ましくはこの共沈は、室温（15℃~25℃）~100℃の範囲、より好ましくは20℃~60℃の範囲の温度で実施される。

【0049】更に、混合される溶液の量又は溶液の流速及びこれらの溶液中の種の濃度は、沈殿される種に対する沈殿剤の量が、化学量論量に少なくとも等しく、好ましくは化学量論量より5~10%大きくなるように決定される。

【0050】本発明の好ましい具体例によると、共沈は、可溶性化合物を含む溶液を、アンモニア溶液の添加によってpHが調整されている炭酸アンモニウム溶液に混合することによって得られる。

【0051】基材を形成する成分がアルミナである場合に、本発明の方法で得られる共沈物は、主に非晶形のアルミナから成る。

【0052】次に、得られた沈殿がろ過される。一回以上の洗浄も行われる。しかしながら洗浄は必須ではない。

【0053】このアルミナは、乾燥及び焼成の前に、特に沈殿の「水熱処理」（上記の沈殿の熟成段階としても言及される）の間に、プソイドーペーミットの形で結晶化される。

【0054】次にその化合物の構造並びに第二の元素の酸化物の粒子サイズは、例えばX線分析及び透過型電子顕微鏡分析によって決定される。

【0055】

【実施例】例1

【0056】この試験は、0.939mol/lの硝酸アルミニウム及び0.068mol/lの硝酸セリウムを含む溶液並びに2.773mol/lの NH_4HCO_3 及び0.881mol/lのアンモニア溶液を含む溶液の混合物を用いて実施される。

【0057】二つの溶液の流速は、約1.05の $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ 比が得られる様に調整される。

【0058】25℃の温度で、攪拌しながら沈殿が実施される。混合物は、5.6~6.3の範囲に変化するpHを有する。

【0059】次に沈殿が水で洗浄される。洗浄は、ろ塊（cake）中に存在する NO_3^- 及び NH_4^+ イオンを除去できる。従って洗浄は、好ましくは沈殿中の硝酸塩及びアンモニウムの重量濃度が0.2%より低くなるまで続けられる。

【0060】次に、集められた沈殿は、100℃で15分間に渡り、沈殿（沈殿の6%）を水中スラリーにすることにより熟成される。

【0061】それから150℃で化合物が噴霧乾燥され、そして次に様々な温度で焼成される。

【0062】350℃で2時間に渡る焼成後に得られた化合物は、10nm~100nm（平均径は30nmに等しい）の径を有する細孔に相当する細孔容積が、1.6cm³/gである。この細孔容積は、100nmより小さい径の細孔の細孔容積の85%を示す。CeO₂ 粒子は、5nmの平均径を有する（X線により測定された）。

【0063】1100℃で4時間に渡る焼成後に、比表面積は70cm²/gであり、約40nmの径（20nm~100nmの範囲の径）の細孔に相当する全細孔容積は、0.9cm³/gである。

【0064】この細孔容積は、100nmより小さい径の細孔に相当する細孔容積の95%に相当する。

【0065】得られた物質は、プソイドーペーミットの形のアルミナによって形成される枚葉（sheets）中に分散されるCeO₂ 粒子の形を取って、Al₂O₃ 基材中にCeO₂ を20%含む。この構造は、図1に説明される。

【0066】これらの酸化セリウム粒子は1100℃で4時間に渡る焼成後に、300%のサイズの増加に相当する19nmの平均径を有する。

【0067】例2

【0068】0.300mol/lの硝酸セリウム及び0.694mol/lの硝酸アルミニウムを含む溶液を使用する他は、上例が繰り返される。

【0069】例1に記載された条件下で沈殿が実施される。

【0070】得られた化合物 (CeO_2 を50重量%含む) は、350℃で4時間に渡る焼成後に $160\text{m}^2/\text{g}$ に等しい比表面積を有する。酸化セリウム粒子のサイズは5nmである。

【0071】1100℃で4時間に渡る焼成後に、比表面積は $30\text{m}^2/\text{g}$ に等しく、そして酸化セリウム粒子のサイズは25nmである。故に、 CeO_2 粒子のサイズの増加は、400%である。

【0072】例3 (比較例)

【0073】アルミナゲル (VERSAL 250の商品名で市販されている) が、酸化セリウム水和物に混合される。得られた化合物が乾燥され、焼成される; CeO_2 を20重量%含む。

【0074】350℃で4時間に渡る焼成後に酸化セリウム粒子のサイズは4nmであるが、1100℃での焼成後に、このサイズは50nmより非常に大きくなり、1000%より著しく大きなサイズの増加を示す。

【0075】更にこの化合物の比表面積は、1100℃で $50\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0076】粒子はまた、物質の酸素貯蔵能力を計測することにより説明される。

【0077】この酸素貯蔵能力は以下のテストに従って決定される:

【0078】物質の塊 (0.3g) を、ガス { $2 \times 10^{-5}\text{Pa}$ (2bar) で、流速が 10l/h のヘリウム } の流れにさらす。

* 【0079】5%の濃度の一酸化炭素 (CO) か又は2.5%の濃度の酸素のいずれかが、このキャリアガス中にパルスの形を取って注入される。

【0080】テストが、以下の順序に従って実施される:

- ヘリウム下で400℃に温度を上昇させ、
- 酸素の連続パルスを送入し、
- CO の連続パルスを送入し、
- O_2 の新しい連続パルスを送入し、
- CO 及び O_2 の交互パルスを送入する。

【0081】貯蔵能力を決定及び評価するために以下が計測される:

- CO の連続パルスの初めのパルスの間に転換される CO の%、
- CO の連続パルスの後に、 CeO_2 1g当たりの CO の累積消費量、
- CO 及び O_2 の交互パルスの連続の各々のパルスに対する CeO_2 1g当たりの CO の平均消費量。

【0082】二つの物質がテストされた: 850℃で焼成された本発明の物質A (例1) アルミナゲル (VERSAL 250の商品名で市販されている) を酸化セリウム水和物に混合することにより得られる物質B。得られた化合物は、乾燥され、そして850℃で焼成される (例3)。

【0083】結果が以下の表に挙げられる。

【0084】

[表1]

物質	初めの連続パルスの間		累積消費量		交互	
	初めのパルスにおいて転換された CO の%	$\text{mlCO}/\text{gCeO}_2$	$\text{mlCO}/\text{gCeO}_2$	CeO_x	$\text{mlCO}/\text{gCeO}_2$	CeO_x
A	23.4%	5.85	10.85	x:1.91	5.94	1.95
B	9.7%	2.43	4.63	x:1.96	2.68	1.98

【0085】これらの結果は、酸化セリウムによって貯蔵された酸素量が (すなわち一酸化炭素を二酸化炭素に転換するために利用できる)、本発明の物質Aの場合には、より大きくなることを明らかに示す。これは、物質

A中に分散された CeO_2 粒子のサイズが、物質B中に分散された CeO_2 粒子のサイズより小さいことによつて説明され得る。

【0086】例4 (比較例)

【0087】硝酸セリウム溶液の代わりに硝酸チタン(III)を含む溶液を使用する他は例1が繰り返される。

【0088】例1に記載された条件下で沈殿が実施される。

【0089】更に、硝酸チタン溶液でアルミナゲル(VERSAL 250の商品名で市販されている)を含浸し、そして含浸された物質を焼成することによって比較例が作られる。

【0090】両方の化合物がX線分析によって分析される。

【0091】これらは、酸化チタンの粒子を含む。この酸化チタンは、850℃で焼成された後に、アナターゼ及び／又はルチル形で結晶化される。1200℃で4時間に渡る焼成後に、酸化チタンはルチル形だけである。

【0092】850℃で6時間に渡る焼成後に、酸化チタン粒子のサイズは、本発明の化合物中では16nmであり、比較例では18nmである。

【0093】1200℃で4時間に渡る焼成後に、酸化チタン粒子のサイズは、本発明では100nmであるが、比較例のデータは140nmである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 23/28		A 8017-4G		
37/03		Z 8516-4G		
// B 01 J 23/56	3 0 1	A 8017-4G		

(72)発明者 オリビエ・トゥーレ
フランス国オーベルピリエ、リュ・ボルデ
イエ、11